

Т 59 (8)	ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. Серия «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»	2016
V 59 (8)	IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIY KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHOLOGIYA	2016

Для цитирования:

Рахметулина Л.А., Яковлев А.В., Финаенов А.И., Неверная О.Г., Закирова С.М. Беспалладиевая активация поверхности диэлектриков и углеродных материалов солями одновалентной меди. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 45–50.

For citation:

Rakhmetulina L.A., Yakovlev A.V., Finayenov A.I., Nevernaya O.G., Zakirova S.M. Palladium free activation of dielectrics surfaces and carbon materials with salts of monovalent copper. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 8. P. 45–50.

УДК: 621.357.53,621.357.74,621.793.3

Л.А. Рахметулина, А.В. Яковлев, А.И. Финаенов, О.Г. Неверная, С.М. Закирова

Лидия Анатольевна Рахметулина (✉), Александр Иванович Финаенов, Светлана Михайловна Закирова
Кафедра химической технологии, Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, пл. Свободы 17, Энгельс, Российская Федерация, 413100
e-mail: lidiyarah@mail.ru (✉), aif@techn.sstu.ru, zakirova-71@mail.ru

Андрей Васильевич Яковлев, Ольга Геннадьевна Неверная
Кафедра естественных и математических наук, Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, пл. Свободы 17, Энгельс, Российская Федерация, 413100
e-mail: aw_71@mail.ru

БЕСПАЛЛАДИЕВАЯ АКТИВАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ДИЭЛЕКТРИКОВ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ СОЛЯМИ ОДНОВАЛЕНТНОЙ МЕДИ

В данной работе предлагается оригинальный способ активации поверхности углеродного материала в растворах на основе $Cu(I)$ для последующей металлизации. В работе представлены результаты исследования свойств химически нанесенного медного покрытия с предварительной активацией.

Ключевые слова: металлизация, углеродный материал, АБС – пластмасса, подготовка поверхности

L.A. Rakhmetulina, A.V. Yakovlev, A.I. Finayenov, O.G. Nevernaya, S.M. Zakirova

Lidiya A. Rakhmetulina (✉), Aleksandr I. Finaenov, Svetlana M. Zakirova

Department of Chemical Engineering, Engels Technological Institute (branch) of Saratov State Technical University named after Yuri Gagarin, Svobody Sq., 17, Engels, 413100, Russia
e-mail: lidiyah@mail.ru (✉), aif@techn.sstu.ru, zakirova-71@mail.ru

Andrey V. Yakovlev, Olga G. Nevernaya

The Department of Natural and Mathematical Sciences, Engels Technological Institute (branch) of Saratov State Technical University named after Yuri Gagarin, Svobody Sq., 17, Engels, 413100, Russia
e-mail: aw_71@mail.ru

PALLADIUM FREE ACTIVATION OF DIELECTRICS SURFACES AND CARBON MATERIALS WITH SALTS OF MONOVALENT COPPER

In this work the original way of activation of a surface of carbon material in solutions on the basis of Cu(I) for the subsequent metallization is offered. In work results of research of properties of chemically deposited copper covering with preliminary activation are presented.

Key words: metallization, carbon material, ABS – plastic, surface preparation

Усовершенствование технологии металлизации диэлектриков является востребованной и актуальной задачей. Указанные технологии применяются при изготовлении конструкционных и каталитически активных материалов, извлечении металлов из растворов в гидрометаллургии, в гальванотехнике, кино-, фотокопировальной и других отраслях промышленности, в том числе при добыче и регенерации благородных и цветных металлов, а также обезвреживании растворов от токсичных соединений металлов.

Применение в растворах активации драгоценных металлов и многооперационность процесса препятствуют использованию металлизированных углеродных материалов, поэтому представляет интерес разработка нетрадиционных и дешевых способов активации поверхности углеродного материала с последующим созданием на ней каталитически активных центров.

В связи с преимуществами и перспективностью использования беспалладиевых способов активации углеродного материала, необходимо разрабатывать на основании литературных данных экономически выгодный способ активации.

Прочность сцепления металлического слоя с диэлектриком является важнейшей физико-химической характеристикой металлизированного непроводника.

В настоящее время наиболее разработаны механическая и химическая теории адгезии, объясняющие механизм сцепления металлического слоя с углеродным материалом.

Согласно механической теории адгезии, прочность сцепления металлического слоя с пластмассой достигается за счет создания на ее поверхности равномерных микроуглублений, которые заполняются металлом в процессе химического восстановления ионов металла, образуя зацепление типа «ласточкин хвост».

Химическая теория адгезии основывается на возникновении между пластмассой и металлом химических связей, природа которых определяется электрическими кулоновскими взаимодействиями ядер и электронов атомов.

Существенную роль в этих процессах играют стадии предварительной подготовки поверхности к металлизации. Поэтому чрезвычайно важно найти эффективные составы растворов и оптимальные режимы обработки поверхности [1-4].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов для химической металлизации служили подложки, изготовленные из гибкой графитовой фольги типа «Графлекс» ГФ-Д (ТУ 5728-001-50187417-99) и АБС – пластмассы марки АБС – 2020 (ГОСТ 16336-77). Содержание

углерода в графитовой фольге превышает 99%. Данный материал не имеет полимерного связующего, изготовлен он ЗАО «УНИХИМТЭК».

Предварительная обработка образцов включала в себя механическую зачистку, травление, активацию поверхности в растворах различных составов [5].

С целью нанесения на поверхность малого количества каталитически активного металла и насыщения поверхностного слоя сильными восстановителями, способными в растворе химической металлизации восстанавливать ионы осаждаемого металла, осуществляли активирование поверхности образцов из углеродного материала и пластмассы по следующим схемам:

1) классической, состоящей из операций сенсибилизации растворами солей олова и последующей активации в растворах солей серебра;

2) предлагаемый способ беспалладиевой активации поверхности углеродного материала и пластмассы, включал нанесение активатора из активирующего раствора на поверхность углеродного материала и пластмассы, обработку поверхности углеродного материала и пластмассы в растворе акселерации. Дополнительно проводили сушку активированной поверхности углеродного материала и пластмассы при температуре 40 °С в течение 5 мин и при температуре 90 °С в течение 5 мин для получения поликристаллической пленки. Нанесение активатора осуществляли при температуре 30-40 °С из активирующего раствора, следующего состава, г/л:

Хлорид одновалентной меди	– 0-100
Соляная кислота	– 230-250
Диметилформамид	– 615-660
Смола – анионит АСД-4-5п	– 0,4-1
Аминопропилтриэтоксисилан АГМ-9	– 30-40

Затем проводили обработку поверхности углеродного материала и пластмассы в течение 2-3 мин в растворе акселерации следующего состава г/л:

Гидроксид натрия	– 300
Формалин	– 15

Далее осуществляли окончательную термообработку активированной поверхности углеродного материала и пластмассы при температуре 90 °С. Предлагаемый способ по сравнению с классической схемой имеет меньшую стадийность технологического процесса [6].

Выбор в качестве координирующего растворителя диметилформамида обусловлен тем, что он обладает подтравливающим эффектом и тем самым создает необходимую шероховатость поверхности для хорошей адгезии медного покрытия.

Введение в состав смолы-анионита АСД-4-5п и поверхностно-активного вещества аминопропилтриэтоксисилан АГМ-9 улучшают адгезию, равномерность распределения на поверхности пластмассы слоя активатора. Раствор для предварительной обработки поверхности углеродного материала и пластмассы готовили путем добавления соляной кислоты к хлориду одновалентной меди, затем в полученную смесь вводили последовательно демитилформамид, смолу – анионита АСД-4-5п и поверхностно активное вещество – аминопропилтриэтоксисилан АГМ-9 при перемешивании. Состав рекомендуется использовать при 30-40 °С, что обеспечивает наибольшую скорость процесса активирования. Для исключения набухания пластмассы, время обработки в растворе для нанесения активатора не должно составлять более 10 мин. Наибольшее влияние на скорость процесса металлизации пластмассы и равномерность слоя металла, полученного при химическом меднении, оказывает величина концентрации хлорида меди и температура обработки в растворе активации. Уменьшение концентрации одновалентного хлорида меди меньше 60 г/л и температуры процесса активации до 18-20 °С приводит к неудовлетворительной микрошероховатости, плохой адгезии (15 МПа) и ухудшению однородности распределения активатора на поверхности диэлектрика (70,5%), к низкой скорости процесса химического меднения. Увеличение концентрации хлорида меди больше 100 г/л и температуры выше 40 °С приводит к относительному ухудшению этих показателей (однородность распределения активатора 90%, скорость химического меднения, адгезия 18 МПа). Повышение температуры процесса активации выше 50 °С нежелательно по причине присутствия в растворе для нанесения активатора органического растворителя (диметилформамида).

После проведенной по предлагаемому способу подготовки поверхности углеродного материала и пластмассы, электрод помещали в раствор химического меднения. Процесс химического меднения вели в стандартном растворе химического меднения. Данный раствор характеризуется высокой стабильностью. Скорость осаждения меди 0,8-1,0 мкм/ч при плотности загрузки 2-2,5 дм²/л. Продолжительность меднения 20-30 мин.

Для контроля и визуализации данных о линейных размерах микрообъектов, форме микрочастиц и создания архива изображений микрообъектов использован анализатор изображения микроструктур АГПИМ-6М ФУЛК 401163.001-01. Поле изображения, получаемого с использованием

Таблица 1
Влияние способа активации на пористость углеродного материала

Table 1. Influence of a way of activation on porosity of carbon material

Способы активации	Пористость по 3 точкам, %	Средняя пористость, %
Без активации	21, 26, 24	23,6
после травления	39, 41, 43	41
в растворе олова (II)	37, 39, 41	39
в растворе серебра и олова	22, 29, 25	25,3
в растворе медь(1)+пг	31, 41, 38	36,7
в растворе меди (1)	36, 38, 37	37

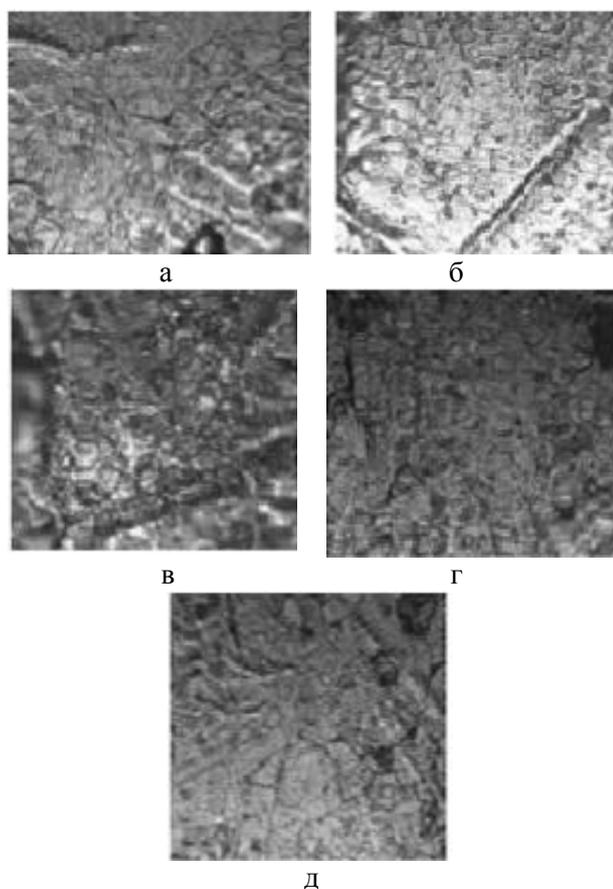


Рис. 1. Микроструктура поверхности углеродного материала до и после различных способов активации (увеличение $\times 1200$) а - исходная поверхность УМ, б - активация в растворе олова; в- активация в растворе медь(1)+пг; г - активация в растворе серебра и олова; д - активация в растворе меди (1)
Fig. 1. Microstructure of a surface of carbon material before and after various methods of activation (magnification is 1200) а - an initial surface of MIND, б - activation in tin solution; в - activation in solution of copper (1)+ пг; г - activation in solution of silver and tin; д - in solution of copper (1)

АГПИМ-6М, составляет 430 мкм. Определение пористости образцов, подвергнутых химическим способам активации в различных активирующих

растворах, а также после химического меднения, производилось с использованием программы «Микрошлиф». Согласно исследованиям, представленным на рис. 1, и в табл. 1, наибольшей пористостью обладают образцы, обработанные в растворе олова (II), а наибольшей однородностью структуры – образцы, активированные в растворе меди (I). Пористость и микроструктура образцов из углеродного материала после различных этапов обработки представлены на рис. 1 и в табл. 1.

Таблица 2
Влияние способа активации на пористость медного покрытия после химической металлизации

Table 2. Influence of a way of activation on porosity of a copper covering after chemical metallization

Способы активации	Пористость по 3 точкам, %	Средняя пористость, %
в растворе олова (II)	37, 36, 38	37
в растворе серебра и олова	22, 26, 24	24
в растворе медь(1)+пг	33, 36, 37,5	35,5
в растворе меди (1)	37, 38, 36	37

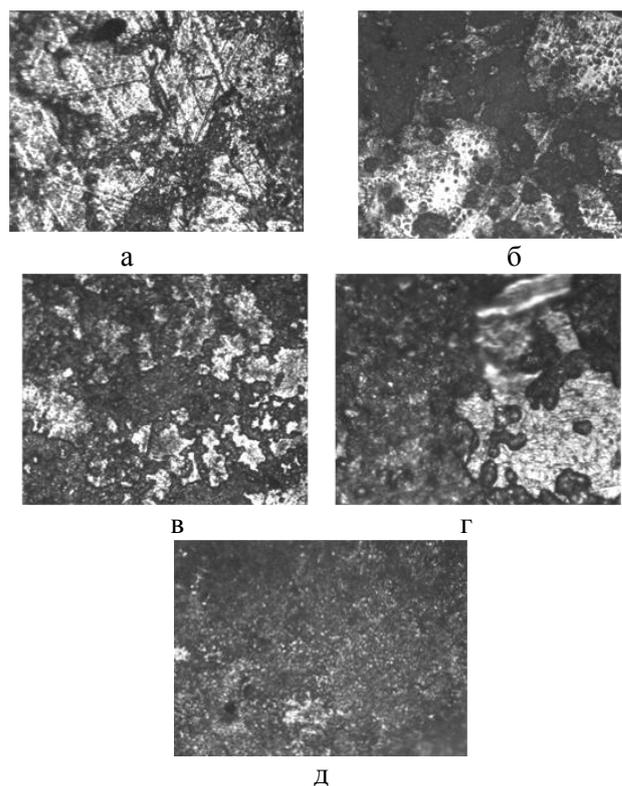


Рис. 2. Микроструктура поверхности АБС - пластмассы после химической металлизации по разработанной технологии при различной длительности процесса металлизации: а- 5 мин, б- 10 мин, в- 15 –мин, г- 20 мин, д- 30 мин
Fig. 2. ABS surface microstructure - plastic after chemical metallization on the developed technology with various duration of process of metallization: а-5 min, б - 10 min, в - 15 – min, г - 20 min, д - 30 min

Пористость и микроструктура поверхности металлизированного углеродного материала представлена в табл. 2 и на рис. 2, микроструктура АБС – пластмассы на рис. 3.

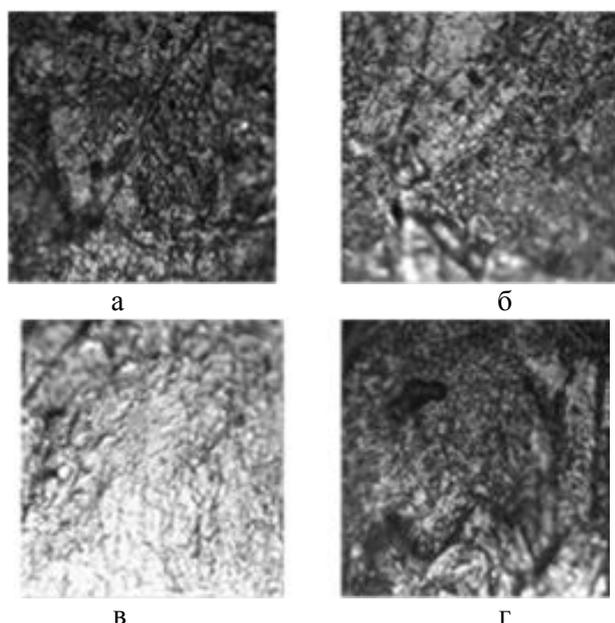


Рис. 3. Микроструктура поверхности углеродного материала после химической металлизации при различных способах предварительной активации поверхности (увеличение $\times 1200$), а - активация в растворе олова; б - активация в растворе медь(1)+пг; в - активация в растворе серебра и олова; г - активация в растворе меди (1).

Fig. 3. Microstructure of a surface of carbon material after chemical metallization at various methods of preliminary activation of a surface (magnification is 1200), а - activation in tin solution; б - activation in solution of copper (1)+ пг; в - activation in solution of silver and tin; г - activation in solution of copper (1)

В табл. 3 представлены технические характеристики медного покрытия, полученного после различных способов активации поверхности АБС – пластмассы.

Таблица 3

Основные технические характеристики медного покрытия, полученного после различных способов активации поверхности АБС – пластмассы

Table 3. The main technical characteristics of the copper covering received after various methods of activation of a surface of ABS – plastic

Пример	Однородность распределения активатора, %	Скорость химического меднения, мг/(мин·см ²)	Адгезия покрытия, МПа
Предлагаемая схема	92-93	41	21
Классическая схема	87	40	19-20

Как видно из микрофотографий, наибольшей сплошностью и равномерностью обладают

образцы, полученные с помощью активирования в растворе на основе одновалентной меди. Степень кристалличности осадка, количество пор, их глубина возрастают при замене стандартного электролита активации (хлористое олово, нитрат серебра) на раствор одновалентной меди. Эти подложки имеют большее число центров кристаллизации, а технология формирования структуры намного проще и дешевле, чем в случае использования комплексных и кислотных электролитов; использование раствора на основе одновалентной меди позволяет сократить количество технологических операций для подготовки поверхности углеродного материала при химической металлизации.

ВЫВОДЫ

Образцы из углеродного материала марки «Графлекс» ГФ-Д (ТУ 5728-001-50187417-99), содержание углерода в которых превышает 99% и не имеет полимерного связующего, изготовленные ЗАО «УНИХИМТЭК», и АБС – пластмассы марки АБС – 2020 (ГОСТ 16336-77), обработанные в растворе одновалентной меди, приобретают более развитую поверхность с большим количеством центров кристаллизации, чем при активации поверхности кислым раствором хлорида олова и спиртовым раствором нитрата серебра. При этом использование раствора одновалентной меди позволяет сократить количество технологических операций на этапе подготовки поверхности к химической металлизации. Нанесение химическим способом медного подслоя позволяет получать при последующем электрохимическом наращивании качественные блестящие медные покрытия.

Обработка в разработанных растворах на основе меди обеспечивает закрепление необходимого количества активатора на поверхности и достаточно высокую адгезию металла покрытия к подложке. Пористость покрытия равномерно распределена по всей поверхности и имеет одинаковое значение.

Использование предлагаемого способа активации поверхности позволяет снизить количество стадий в технологическом процессе и материальные затраты, при этом сохранить технические характеристики медного покрытия, полученного после различных способов активации поверхности образцов, изготовленных из материалов «Графлекс» ГФ-Д (ТУ 5728-001-50187417-99), содержание углерода в которых превышает 99% и не имеет полимерного связующего, изготовленные ЗАО «УНИХИМТЭК», и АБС – пластмассы марки АБС – 2020 (ГОСТ 16336-77).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Аржанова Т.А.** Беспалладиевая химическая и электрохимическая металлизация диэлектриков. Владивосток: Дальнаука. 1996. 180 с.
2. **Юдина Т.Ф., Ершова Т.В., Пятачкова Т.В., Пятачков А.А.** Химическая металлизация пластика ПВХ. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2005. Т. 13. №4.
3. **Аржанова Т.А.** Пат. 2077605 Российская Федерация, МПК 6 С23С18/18. Раствор для предварительной подготовки поверхности пластмасс к нанесению металлических покрытий. 95100531/02; заявл.12.01.1995; опубл. 20.04.1997.
4. **Шалкаускас М., Вашкялис А.** Химическая металлизация пластмасс. Л.: Химия. 1985. 144 с.
5. **Иванов-Есипович Н.К.** Физико-химические основы производства радиоэлектронной аппаратуры. М.: Высш. шк. 1979. 205 с.
6. **Рахметулина Л.А., Гоц И.Ю., Закирова С.М.** Влияние предварительной обработки поверхности углеродного волокна на скорость металлизации при химическом меднении с последующим электрохимическим осаждением на композитную основу. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2012. Т. 15. № 15. С. 145 – 148.

REFERENCES

1. **Arzhanova T.A.** Palladium free chemical and electrochemical metallization of dielectrics. Vladivostok: Dal'nauka. 1996. 180 p. (in Russian).
2. **Yudina T.F., Ershova T.V., Pyatachkova T.V., Pyatachkov A.A.** Chemical modification of PVC pastics. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*. 2005. V. 13. N 4 (in Russian).
3. **Arzhanova T.A.** RF Patient N 2077605. Solution for preliminary preparation of plastics surface for deposition of metal co. ers. 95100531/02; announce 1.12.01.1995; publ. 20.04.1997 (in Russian).
4. **Shalkauskas M., Vashkyalis A.** Chemical metallization of plastics. L.: Khimiya. 1985. 144 p. (in Russian)
5. **Ivanov-Esipovich N.K.** Physical-chemical bases of production of electronics. M.: Vyssh. shk. 1979. 205 p. (in Russian).
6. **Rakmetulina L.A., Gots I.Yu., Zakirova S.M.** Influence of preliminary treatment of surface of carbon fiber on the metalization rate at chemical copper plating with following electrochemical deposition on composite base. *Vestn. Kazan. Tekhnol. un-ta*. 2012. V. 15. N 15. P. 145 – 148 (in Russian).

Поступила в редакцию 21.06.2016

Принята к опубликованию 04.08.2016

Received 21.06.2016

Accepted 04.08.2016